

Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Mineralparagenesen aus dem Fengebiet und dem Tessin

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans Friedrichsen
aus Itzehoe

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Mineralparagenesen aus dem Fengebiet und dem Tessin



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans Friedrichsen

aus Itzehoe

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg (Lahn) als Dissertation angenommen
am 15. Juni 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1966

Berichterstatter : Prof. Dr. E. Hellner

Mitberichterstatter : Prof. Dr. W. Walcher

INHALTSVERZEICHNIS

I. PROBLEMSTELLUNG	1
II. EINLEITUNG	6
III. EXPERIMENTELLE ANORDNUNG	18
1. Diskussion der Methoden	18
2. Apparatur für die Aufbereitung karbonatischer Proben zur Untersuchung ihres Sauerstoffisotopengehaltes	23
3. Apparatur für die Aufbereitung von Silikaten und Eisenoxyden zur Bestimmung ihres Sauerstoffisotopengehaltes	26
4. Beschreibung des Massenspektrometers	33
A) Das Vakuum- und Einlasssystem des Instrumentes	33
B) Mess- und Steuereinheit des Massenspektrometers	37
IV. MESSERGEBNISSE	44
1. Probenwahl	44
2. Wahl des Standards	44
3. Untersuchungen an Karbonatgesteinen und Eisenoxyden des Fengebietes	46
4. Untersuchungen an einer Gesteinsserie aus dem Tessin	55
V. ZUSAMMENFASSUNG	58
VI. LITERATURVERZEICHNIS	61
VII. ANHANG ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL	67
1. Fraktionierungseffekte bei der Aufbereitung	67
2. Methoden des Gaseinlasses in die Ionenquelle des Massenspektrometers	69



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. PROBLEMSTELLUNG

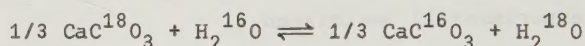
Urey und Rittenberg (1) wiesen in ihrer Arbeit über die thermodynamischen Eigenschaften der Wasserstoffisotope H und D zum ersten Mal darauf hin, dass die Isotopenverteilung eines Elementes in koexistierenden Phasen abhängig ist von der Temperatur, bei der sie zuletzt miteinander im Gleichgewicht gestanden haben. Sie konnten aus spektroskopischen Daten für mehrere Austauschreaktionen die Verteilung der Wasserstoffisotope zwischen den einzelnen Phasen als Funktion der Temperatur berechnen und die Ergebnisse experimentell bestätigen.

Später haben Urey und Greiff (2), Urey (3) sowie Bigeleisen und Mayer (4) auch die Verteilung der Sauerstoffisotope ^{16}O und ^{18}O zwischen mehreren gasförmigen Reaktionspartnern berechnen können.

Die Isotope eines Elementes unterscheiden sich in ihren thermodynamischen Eigenschaften nur um sehr kleine Beträge, daher sind die Fraktionierungseffekte bei Isotopenaustauschreaktionen sehr gering. Die theoretischen Ergebnisse über die Verteilung der Sauerstoffisotope konnten erst in den Jahren 1947 - 1950 experimentell bestätigt werden. Nier (5) bzw. McKinney et al (6) hatten ein Massenspektrometer entwickelt, das speziell für die Messung kleiner Isotopenverschiebungen in Gasen ausgelegt war.

Urey (7) hat 1948 zum ersten Mal darauf hingewiesen, dass man aus dem Isotopengehalt von Mineralien und marinen Kalken Rückschlüsse ziehen kann auf ihre Bildungsbedingungen. Seitdem sind auf diesem Gebiet eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich insbesondere mit der Isotopenverteilung des Sauerstoffs in koexistierenden Mineralien natürlicher Gesteine beschäftigen.

McCrea (8) hat 1950 die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



im Temperaturbereich von 0 bis 100°C bestimmen können. Mit diesen experimentell ermittelten Daten konnte man die Ausscheidungstemperatur eines Kalkes aus einer wässrigen Lösung bekannter Isotopenzusammensetzung in dem genannten Temperaturbereich auf +0.5°C genau bestimmen.

Es wurden in den folgenden Jahren Muschelkalke aus den verschiedenen Epochen der Erdgeschichte auf ihren Sauerstoffisotopengehalt untersucht. Aus den gemessenen Daten konnte man die Meerestemperaturen der Vorzeit berechnen. Man konnte sogar die Temperaturschwankungen des Wassers mit den Jahreszeiten angeben. Bei diesen Messungen musste allerdings voraus-

gesetzt werden, dass sich die Isotopenzusammensetzung des Meerwassers im Laufe der Zeit nicht geändert hat.

Gleichzeitig wurden auch an Mineralparagenesen Sauerstoffisotopenmessungen durchgeführt. Besonders eingehend wurden die einfachen Oxyde Quarz und Magnetit bzw. Hämatit und der Calzit untersucht. Der ^{18}O -Gehalt in diesen Verbindungen war wesentlich kleiner als in den Muschelkalken; die Fraktionierungseffekte in bezug auf den ^{18}O -Gehalt zwischen den verschiedenen Phasen einer Paragenese wurden um so geringer, je höher man die Bildungstemperatur vermutete. Es mussten für quantitative Aussagen erst die Fraktionierungsfaktoren zwischen den einzelnen Verbindungen bekannt sein. Die Näherungslösungen aus den Berechnungen nach den Gesetzen der Quantenstatistik waren zu ungenau. Sie gaben schon bei Reaktionen zwischen gasförmigen Partnern nur sehr grobe Resultate.

Das bisher vorliegende Datenmaterial über die Fraktionierungseffekte der Sauerstoffisotope zwischen kondensierten Phasen ist sehr gering. O'Neil und Clayton (9) haben 1964 die Gleichgewichtskonstanten für die Isotopenverteilung in den Systemen $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ über grössere Tempera-

turbereiche (250°C - 800°C) experimentell bestimmen können.

Wie aus den Messergebnissen an natürlichen Gesteinen zu vermuten war, ist die Fraktionierung zwischen Quarz und Magnetit und zwischen Calzit und Magnetit am grössten; Quarz und Calzit unterscheiden sich nicht sehr in ihrem Isotopengehalt, d.h. bei einer endlichen Messgenauigkeit des Massenspektrometers kann man die Bildungstemperaturen an Mineralparagenesen, die neben Quarz oder Calzit Magnetit bzw. Hämatit enthalten, besonders gut bestimmen.

Bei 800°C - 1000°C ist die Isotopenverteilung in allen Reaktionspartnern gleich. Bei 500°C kann man Bildungstemperaturen je nach den vorliegenden Phasen innerhalb von $+10^{\circ}\text{C}$ bis 50°C bestimmen. Bei niedrigeren Temperaturen wird die Änderung des Fraktionierungsfaktors mit der Temperatur grösser, die Genauigkeit der "Temperaturmessung" wesentlich erhöht. Bei 25°C können an geeigneten Paaren Bildungstemperaturen innerhalb $+0.3^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte an zwei Mineralparagenesen geprüft werden, inwieweit sich diese Laborergebnisse auf natürliche Gesteine anwenden lassen.

Es wurden untersucht:

1. Calzit-, Dolomit- und Hämatitproben aus dem Fenngebiet in Südnorwegen.

Die Genese der Karbonatgesteine war umstritten. Brögger (10) ist der Meinung, dass sie magmatischen Ursprungs sind, Bowen (11) und Saether (12) sind der Ansicht, dass sie sich metasomatisch aus Silikaten gebildet haben.

2. Calzit- und Quarzproben einer regional-metamorphen Calzit/Quarz/Plagioklasparagenese aus dem Tessin, Schweiz.

Der Ca-Gehalt der Plagioklase variierte in den einzelnen Proben zwischen 4% und 90%. Es sollte geprüft werden, ob zwischen dem Ca-Gehalt der Plagioklase und den Isotopendaten des Quarzes und Calzits ein Zusammenhang besteht.

Ferner sollten die apparativen Methoden für die Aufbereitung der Proben und die Messtechnik geprüft und - wenn möglich - verfeinert werden.

II. EINLEITUNG

Der Sauerstoff, das häufigste Element in den Gesteinen der Erdkruste, besteht aus den drei stabilen Isotopen ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O . Die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs in der Atmosphäre wurde von Nier (13) gemessen; sie beträgt:

$$^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 99,759 : 0,0374 : 0,2039$$

In der Luft wäre das Isotopenverhältnis

$$\left(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}\right)_{\text{Atm.}} = 0,002044.$$

In natürlichen Vorkommen variiert das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis maximal um ungefähr 10%, d.h.

$$\Delta \left(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}\right)_{\text{max.}} = 0,0002.$$

Der höchste ^{18}O -Gehalt ist bisher im Kohlendioxyd der Atmosphäre, der niedrigste im Gletschereis aus den Polargebieten gemessen worden.

Die Isotope ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O unterscheiden sich in ihren Massen und somit in ihren thermodynamischen Eigenschaften; ebenso die chemischen Verbindungen, in denen die drei Isotope enthalten sind. Daraus folgt, dass bei einer chemischen Reaktion eine Isotopenfraktionierung zwischen den entstehenden Phasen eintreten muss.

Es soll im folgenden nur das Isotopenverhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ betrachtet werden, weil bei diesem Paar der Fraktionierungseffekt auf Grund des hohen relativen Massenunterschiedes $\Delta M/M$ am grössten ist und er sich - wie in Teil III erläutert wird - am genauesten vermessen lässt.

Man kann sich so z.B. eine Isotopenaustauschreaktion unter hydrothermalen Bedingungen nach folgender Gleichung vorstellen:



Für diese Reaktion ist die Gleichgewichtskonstante definiert:

$$K = \frac{\left[\text{Si}^{18}\text{O}_2 \right]^{1/2} \left[\text{H}_2^{16}\text{O} \right]}{\left[\text{Si}^{16}\text{O}_2 \right]^{1/2} \left[\text{H}_2^{18}\text{O} \right]} \quad K = \frac{\left[\text{Si}^{18}\text{O}_2 \right]^{1/2}}{\left[\text{Si}^{16}\text{O}_2 \right]^{1/2}} : \frac{\left[\text{H}_2^{18}\text{O} \right]}{\left[\text{H}_2^{16}\text{O} \right]}$$

Normalerweise interessiert man sich weniger für die Gleichgewichtskonstante K, sondern mehr für den Anreicherungsfaktor α . α ist definiert als das Isotopenverhältnis in der einen Verbindung durch das Isotopenverhältnis in der anderen:

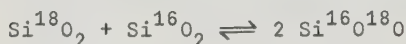
Für die obige Gleichung wäre

$$\alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}},$$

bzw.

$$\alpha = \frac{2 \left[\text{Si}^{18}\text{O}_2 \right] + \left[\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]}{\left[\text{H}_2^{18}\text{O} \right]} \bigg/ \frac{2 \left[\text{Si}^{16}\text{O}_2 \right] + \left[\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]}{\left[\text{H}_2^{16}\text{O} \right]}$$

Setzt man voraus, dass die Isotope ^{16}O und ^{18}O zwischen den Molekülen Si^{18}O_2 , $\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und Si^{16}O_2 statistisch verteilt sind, dann wäre für die Reaktionsgleichung



$$K' = \frac{[\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]^2}{[\text{Si}^{18}\text{O}_2] [\text{Si}^{16}\text{O}_2]} = 4$$

daraus folgt:

$$\alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{Si}^{18}\text{O}_2]^{1/2} / [\text{Si}^{16}\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2^{18}\text{O}] / [\text{H}_2^{16}\text{O}]},$$

d.h. $\alpha = K$ für die Reaktionsgleichung (1).

Allgemein gilt:

$\alpha = K^{1/n}$, wobei n die Anzahl der ausgetauschten Atome pro Formelumsatz ist. So wäre für die Gleichung



$$\alpha = K^{1/2} = \sqrt{K}$$

Das gilt aber nur, wenn alle Sauerstoffatome gleiche Bindungsnachbarn haben, bzw. in kondensierten Phasen auf einer Punktlage in der Kristallstruktur liegen.

Nach Vant'Hoff gilt

$$\ln K = - \frac{\Delta F_0}{R T} + c$$

Darin bedeuten ΔF_0 die Gibbs'sche freie Standardenergie der Reaktion, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Wäre die Gibbs'sche freie Standardenergie für H_2^{18}O und H_2^{16}O bzw. für Si^{16}O_2 und Si^{18}O_2 gleich, dann wäre ΔF_0 , die freie Standardenergie der Austauschreaktion, gleich Null, $\ln K = 0$ bzw. $K = 1$; es würden in diesem Fall keine Isotopenfraktionierungseffekte beobachtet werden können. Andererseits kann man, wenn man die Grösse ΔF_0 kennt, die Gleichgewichtskonstante für eine bestimmte Temperatur ausrechnen. Wäre weiterhin ΔF als $f(T)$ bekannt, könnte man auch K als $f(T)$ berechnen.

Urey et al (1-3) und Bigeleisen et al (4) haben Methoden angegeben, die Gleichgewichtskonstante für Isotopenaustauschreaktionen in der Gasphase nach den Gesetzen der Quantenstatistik zu berechnen. Es sind für verschiedene Reaktionen die Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur angegeben worden. McCrea (8) hat auch Lösungsansätze für Reaktionen mit kondensierten Phasen angegeben. In beiden Fällen handelt es sich um Näherungsrechnungen, die besonders für kondensierte Reaktionen sehr ungenau sind. Die experimentell ermittelten Fraktionierungsfaktoren sind wesentlich genauer.

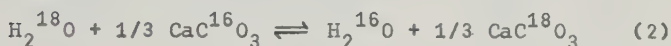
Zum Geologischen Thermometer

Hat man ein Gemisch aus mindestens 2 Phasen vorliegen - z.B. Quarz und Calzit in einer Mineralparagenese, - so könnte man, wenn man die Isotopenfraktionierung als Funktion der Temperatur zwischen diesen Phasen kennt, aus dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis in den beiden Stoffen Rückschlüsse ziehen auf die Temperatur, bei der sie zuletzt im Gleichgewicht gestanden haben, d.h. auf ihre Bildungstemperatur, wenn man annimmt, dass das Isotopengleichgewicht nach der Gleichgewichtseinstellung nicht wieder verschoben worden ist.

Das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis in den Phasen Quarz und Calzit kann somit als Temperaturindikator herangezogen werden für irgendeine Gesteinsformation, die unter anderen auch diese beiden Phasen enthält. Es kann also als "Geologisches Thermometer" dienen.

Während der letzten 15 Jahre sind viele Mineralien und marine Kalke auf ihr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis untersucht worden. So konnte man z.B. aus dem Sauerstoffisotopenverhältnis von Muschelkalken Rückschlüsse ziehen auf die Meerestemperaturen in den verschiedenen geologischen Zeitepochen. Man konnte sogar Minimal- und Maximaltemperaturen angeben, indem man die Wachstumsflächen an Belemniten Schicht für Schicht

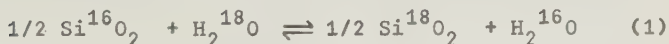
abtrag und das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in den einzelnen Schichten bestimmte (14). Die Meerestemperaturen der Vorzeit wurden auf diese Weise auf $\pm 0.5^\circ\text{C}$ genau bestimmt, ebenso die Änderung der Meerestemperatur mit der Jahreszeit. Für diese Messungen musste man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



in Abhängigkeit von der Temperatur genau kennen und voraussetzen, dass die Isotopenzusammensetzung der Meere immer konstant geblieben ist.

Für die Reaktion nach Gleichung (2) ist die Gleichgewichtskonstante zwischen 273° und 1100°K , d.h. zwischen ca. 0°C und 800°C mehrfach bestimmt und verfeinert worden (Lit. 8, 15, 16, 17, 9).

In den letzten Jahren sind auch für die Reaktionen



und



die Gleichgewichtskonstanten K bzw. die Fraktionierungsfaktoren α über grössere Temperaturbereiche gemessen worden.

Experimentell ging man dabei so vor, dass man im Bereich von 0°C bis 50°C Calzit aus einer wässrigen Calciumbikarbonatlösung langsam ausscheiden liess. Das überschüssige CO_2 wurde stetig aus dem Gleichgewicht entfernt, indem man langsam reinen Stickstoff durch die Lösung sprudeln liess. Im Bereich von 190°C bis 800°C wurde CaCO_3 unter hydrothermalen Bedingungen in Druckbomben rekristallisiert. Die Funktion $\alpha = f(T)$ kann für diesen Temperaturbereich (0°C - 800°C) durch folgendes Polynom in erster Näherung beschrieben werden:

$$\ln \alpha = A T^{-2} + B;$$

α ist der Fraktionierungsfaktor, T die absolute Temperatur, A und B sind Konstante.

Für das Calzit-Wassergleichgewicht ist gemessen worden:

$$1000 \ln \alpha_{(\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O})} = 2,704 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 1.84$$

Das System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ wurde ebenfalls unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich von 250°C bis 800°C untersucht. Für dieses Paar ist die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Fraktionierung zwischen den beiden Phasen

$$1000 \ln \alpha_{(\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O})} = 3,100 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 2.08.$$

Entsprechend wurde die Gleichgewichtseinstellung des Paares Magnetit/Wasser unter hydrothermalen Bedingungen erreicht.

Die Abhängigkeit des Fraktionierungseffektes von der Temperatur für das Paar $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen 400°C und 800°C lässt sich nicht durch ein so einfaches Polynom ausdrücken. In den drei folgenden Diagrammen ist für alle Paare $\ln \alpha$ gegen T aufgetragen.

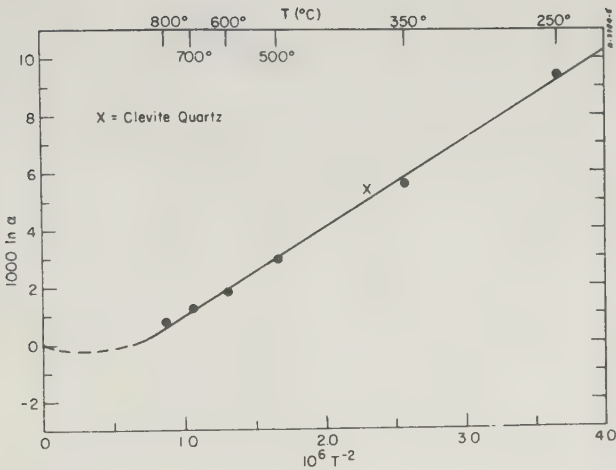


Abb. 1:

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ für das System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (?)

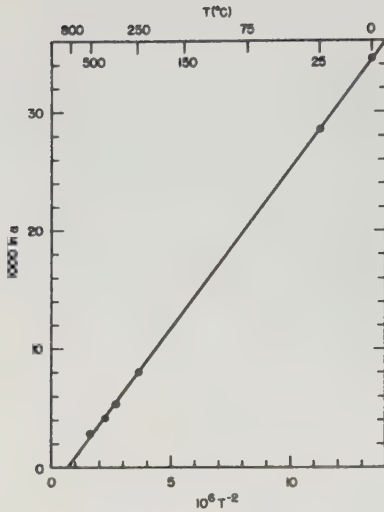


Abb. 2:

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ für das
System $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (?)

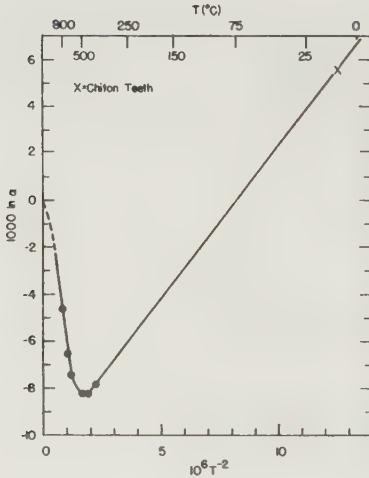
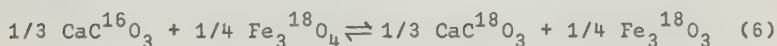
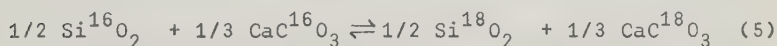
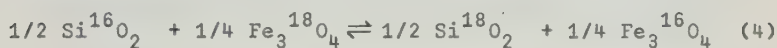


Abb. 3:

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ für das
System $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ (?)

Abgesehen von den Messungen am Paar Calzit/H₂O bedürfen aber - wie die Bearbeiter angegeben haben - die Ergebnisse noch einer genauen Überprüfung, insbesondere die Messungen am Paar SiO₂/H₂O.

Aus diesen Werten kann man die Isotopengleichgewichte für die Reaktionen



berechnen. Es ist für Reaktion (1) (Seite 11)

$$K_1 = \alpha_1 = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}$$

für Reaktion (3) (Seite 11)

$$K_3 = \alpha_3 = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Daraus ergibt sich für Reaktion (4)

$$K_4 = \alpha_4 = \frac{K_3}{K_1} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Fe}_3\text{O}_4} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_4 = \alpha_4 = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2}}$$

Entsprechend sind die Gleichgewichtskonstanten für (5) und (6) zu berechnen.

Ferner gilt:

$$\ln \alpha(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4) = \ln \alpha(\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}) - \ln \alpha(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O})$$

Aus Abb. 1 und Abb. 3 kann man ersehen, dass gerade zwischen diesen beiden Phasen der Fraktionierungseffekt sehr gross ist.

Bedenkt man, dass mit modernen Massenspektrometern eine Genauigkeit in der Bestimmung von α in der Grössenordnung von ± 0.1 ‰ erreicht werden kann, addiert man dazu einen Fehler von ± 0.1 ‰, der durch die Präparation des Messgases entsteht, so kann man bei diesem Paar die Temperaturen der letzten Gleichgewichtseinstellung im Bereich zwischen 400°C und 800°C mit $\pm 5^\circ\text{C}$ bis 10°C angeben. Das Paar Calzit/Quarz, eine sehr häufige Mineralparagenese, ist als Geologisches Thermometer weniger gut geeignet. Der Messfehler liegt zwischen $\pm 10^\circ\text{C}$ bis $\pm 50^\circ\text{C}$ im hohen Temperaturbereich.

Für die Berechnung von Geotemperaturen nach der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Methode setzen wir bei der Interpretation der Messdaten voraus, dass bei der Bildung der verschiedenen Phasen eines Gesteins sich das für diese Temperatur charakteristische Gleichgewicht einstellt,

und dass das Gleichgewicht anschliessend bei der Abkühlung "eingefroren" wurde. Ob diese Voraussetzung bei allen Paragenesen gerechtfertigt ist, kann aus den bisher vorliegenden Ergebnissen weder bestätigt noch abgestritten werden. Untersuchungen darüber sind bisher nur einmal angestellt worden (34), aber zu einem Zeitpunkt, als noch kein genaues Datenmaterial über die Fraktionierung der verschiedenen Mineralien vorlag.

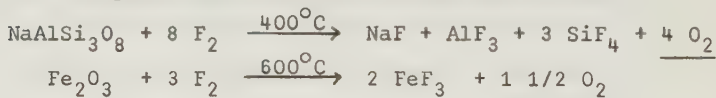
Die Temperaturen, die man aus den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Messungen erhält, sind auf alle Fälle nur dann richtig, wenn nach der Phasenbildung, d.h. der chemischen Reaktion zwischen den Phasen, kein Isotopenaustausch bei niedrigeren Temperaturen mehr stattgefunden hat.

III. EXPERIMENTELLE ANORDNUNG

1. Diskussion der Methoden

Isotopenhäufigkeitsmessungen in der hier geforderten Genauigkeit können am Massenspektrometer nur mit gasförmigen Proben durchgeführt werden. Man muss den Sauerstoff aus dem Untersuchungsmaterial entweder elementar oder in Form einer gasförmigen Verbindung isolieren. Zur quantitativen Abtrennung des Sauerstoffs stehen prinzipiell zwei Wege zur Verfügung:

- 1) Die Oxyde werden bei hohen Temperaturen in die Fluoride umgesetzt, wobei der Sauerstoff elementar frei wird. Die folgenden Gleichungen mögen als Beispiel für den Reaktionsablauf dienen:



Nur Fluor hat ein höheres Oxydationspotential als Sauerstoff, daher verlaufen diese Reaktionen nur mit Fluor als Oxydationsmittel quantitativ.

- 2) Die Oxyde werden bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff umgesetzt in die Carbide und Kohlenstoffmonoxyd.

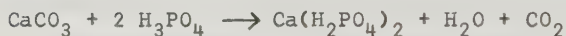
Die Vor- und Nachteile beider Verfahren sollen im folgenden diskutiert werden.

Die Umsetzung der Mineralien mit Fluor verläuft meistens schon bei niedrigen Temperaturen quantitativ. Die Ausbeute liegt zwischen 99.5% - 100% des Gesamtformelumsatzes. Insbesondere Proben, die wenig Ca enthalten, können sehr elegant umgesetzt werden. Als Nachteil wäre der hohe technische Aufwand zu nennen. Man muss in hochvakuumdichten Apparaturen aus Nickel bzw. Monel arbeiten.

Die zweite Methode ist weniger aufwendig und ist sehr gut durchführbar bei Proben, die wenig SiO_2 enthalten. Da die Reaktion bei sehr hohen Temperaturen abläuft (bis ca. 2000°C), wird schon beim Aufheizen ein Teil des SiO_2 zu SiO reduziert; das SiO sublimiert aus dem Probengefäß heraus und schlägt sich an den kalten Wandungen des Vakuumraumes nieder. Man erhält besonders bei Si-reichen Proben keine 100%-ige Ausbeute. Das wäre zwar prinzipiell unwichtig, wenn man wüsste, dass der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt in der Probe gleich dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt in dem entstandenen Kohlenstoffmonoxyd wäre. Es zeigte sich jedoch in der Praxis, dass dieses nicht der Fall ist (18).

Neben diesen beiden Aufbereitungsmethoden ist speziell für Karbonate noch eine dritte Methode untersucht worden, die dadurch besticht, dass sie mit relativ einfachen Mitteln durchzuführen ist.

Karbonate werden im Vakuum mit einer schwerflüchtigen Säure umgesetzt zu Kohlendioxyd und dem Salz dieser Säure. McCrea (8) stellte fest, dass 100%-ige Orthophosphorsäure für diese Methode am besten geeignet ist. Die Reaktion läuft für Calzit nach folgendem Schema ab:



Nur zwei Drittel des Sauerstoffs der Probe können bei dieser Reaktion als gasförmige Verbindung abgetrennt werden. Der Rest wird in H_2O umgesetzt, das von der hygroskopischen Phosphorsäure gebunden wird. Die Isotopenzusammensetzungen des Kohlendioxyds und des Wassers sind unterschiedlich und abhängig von der Reaktionstemperatur. Lässt man alle Reaktionen unter gleichen Bedingungen ablaufen, so ist der Fraktionierungseffekt immer gleich und man kann aus dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt des CO_2 den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt des Calzits berechnen. Die Fraktionierungsfaktoren der Sauerstoffisotopen bei der oben angegebenen Reaktion sind für verschiedene Karbonate berechnet worden, indem man einmal mit Fluor den gesamten Sauerstoff aus den Proben abtrennte und einmal zwei Drittel nach der angegebenen Methode als Kohlendioxyd abtrennte und das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis in den beiden entstandenen Gasen bestimmte (19). Der Fraktionierungsfaktor für die Reaktion zwischen dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des Karbonats und dem des CO_2 beträgt beim Calzit $\alpha = 1.01008$
und beim Dolomit $\alpha = 1.01090$
bei $25,2^\circ\text{C}$.

McCrea hatte schon vorher (8) untersucht, ob der Isotopengehalt des Sauerstoffs der Phosphorsäure einen Einfluss auf den Isotopengehalt des entstandenen CO_2 hat. Er hatte die Reaktion mit markierter Phosphorsäure, deren $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt sich um ca. 3400 ‰ von dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt der normalen Phosphorsäure unterschied, durchgeführt und eine ^{18}O -Anreicherung im CO_2 von 8.5 ‰ festgestellt. Nähme man zwischen den verschiedenen zur Reaktion benutzten Phosphorsäuren einen Unterschied von maximal ± 10 ‰ an, so wäre der Unterschied in dem entstandenen CO_2 $\pm 0,03$ ‰, also weit innerhalb der Messgenauigkeit.

Bei den drei angegebenen Methoden zur Aufbereitung der Proben für die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Analyse wurde der Sauerstoff einmal in Form von O_2 , einmal als CO und einmal als CO_2 erhalten. An allen Verbindungen ist der Isotopengehalt gemessen worden. Es hat sich aber gezeigt, dass die Isotopenhäufigkeitsmessung am genauesten am CO_2 war, aus folgenden Gründen:

O_2 ist ein sehr reaktionsfähiges Gas. Es reagiert mit den Wandungen der heißen Ionenquelle und mit dem Kathodenmaterial unter Bildung von Zwischenprodukten. Dadurch kann sehr leicht das Isotopenverhältnis des ursprünglichen Gases verschoben werden.

Andererseits kann im Massenspektrometer sehr leicht ein "Memory Effect" auftreten, d.h. der an den Wandungen adsorbierte Sauerstoff der vorhergehenden Probe wird durch den Sauerstoff der neuen Probe ersetzt. Die Folge ist, dass nicht das wahre Isotopenverhältnis des eingelassenen Gases gemessen wird, sondern ein Wert, der zwischen dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis der Probe und dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des adsorbierten Gases liegt.

Das $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ bzw. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ im Kohlenmonoxyd haben die Masseneinheiten 28 bzw. 30. Auf diesen Massen liegt im Spektrometer ein hoher Anteil des Restgasspektrums. Plötzliche Gasausbrüche aus den Metallteilen der Ionenquelle des Instrumentes würden das Messergebnis stark verfälschen.

Die besten Ergebnisse für $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnismessungen wurden am CO_2 erzielt (36). Die Isotope ^{18}O und ^{16}O verteilen sich zwischen den Phasen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ mit der Masse 44, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ mit der Masse 46 und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ mit der Masse 48 mit relativen Häufigkeitsanteilen

$$I_{44} : I_{46} : I_{48} = 100 : 4 \cdot 10^{-1} : 4 \cdot 10^{-6}.$$

Das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis wäre in erster Näherung $1/2 \frac{I_{46}}{I_{44}}$. Der Anteil der Verbindungen $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ mit der Masseneinheit 46 stört bei der Messung nicht.

Es wurden Messungen durchgeführt an Karbonaten nach der "Phosphorsäuremethode" und an Silikaten und Eisenoxiden nach der "Fluormethode". Die Apparaturen werden im folgenden beschrieben.

2. Apparatur für die Aufbereitung karbonatischer Proben zur Untersuchung ihres Sauerstoffisotopengehaltes:

Abb. 4 zeigt eine Skizze der verwendeten Apparatur.

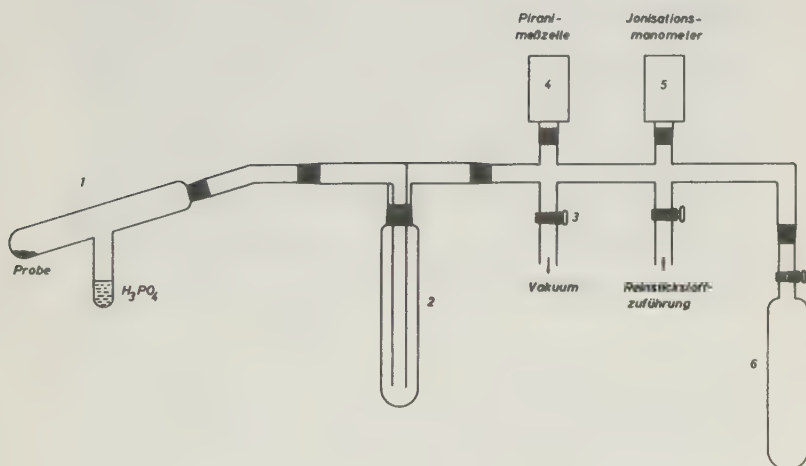


Abb. 4

Das Reaktionsgefäß 1 wird mit dem fein pulverisierten Probenmaterial und der 100%-igen Phosphorsäure beschickt. Anschliessend wird die Apparatur mit einer Pumpenkombination, bestehend aus einer einstufigen rotierenden Vorpumpe und einer kombinierten Quecksilberdampfstrahldiffusionspumpe auf ein Endvakuum von 10^{-4} Torr evakuiert und der Hahn 3 geschlossen. Durch Drehen des Reaktionsgefäßes um 180° wird die Phosphorsäure auf die Probe gegeben. Es setzt sofort eine Reaktion ein. 4 und 5 sind die Vakuummesszellen. 4 ist eine Zelle für den Bereich $100 \dots 10^{-3}$ Torr. 5 die Messtriode des Ionisationsvakuummeters (Messbereich $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-7}$ Torr). 2 ist eine Kühlfalle, die das bei der Reaktion entstehende Wasser, das evtl. aus dem Reaktionsraum herauskommt, auffängt. Sie wird mit Aceton-Trockeneis bis ca. -78°C gekühlt. Nach vollendeter Reaktion wird das entstandene CO_2 im Probengefäß 6 durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff ausgefroren.

Das karbonatische Gestein, das untersucht werden soll, wird fein pulverisiert ($< 60 \mu$). Die Einwaage für eine Reaktion liegt zwischen 100 mg beim Calzit und 800 mg bei dolomitischen Proben. Sie werden mit der 4 - 6-fachen theoretischen Menge an Phosphorsäure zur Reaktion gebracht.

Reiner Calzit reagiert ziemlich schnell. Nach ca. 1 Stunde ist der Umsatz praktisch vollständig abgelaufen. Karbonatgesteine, die viel Magnesium enthalten, wie Ankerit und Dolomit, werden erst nach 70 bis 100 Stunden quantitativ umgesetzt.

Hat man eine Probe vorliegen, die Calzit und Dolomit enthält, so kann man in beiden Phasen auf Grund der verschiedenen Reaktionszeiten das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis getrennt bestimmen. Epstein und Degens (20) haben diese Reaktion genauer untersucht und festgestellt, dass das Kohlendioxyd, das während der ersten 30 Minuten entsteht, praktisch nur aus dem Calzit stammt. Das während dieser Zeit aus dem Dolomit entstandene CO_2 würde das Ergebnis nur dann messbar verfälschen, wenn beide einen grossen Unterschied in ihrem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis hätten. Zur Messung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehaltes des Dolomits verwendet man den CO_2 -Anteil, der von der vierten bis siebten Stunde nach Einsetzen der Reaktion entsteht.

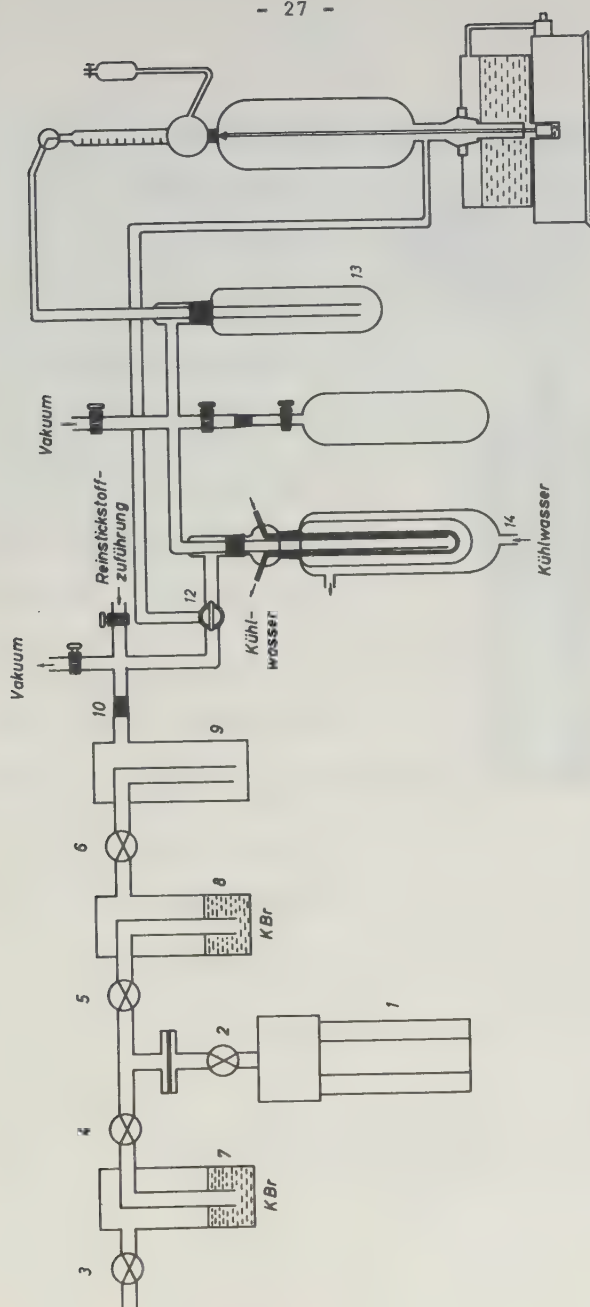
Beim Dolomit erfasst man nur einen Bruchteil des aus der Probe gebildeten Kohlendioxyds. Eingehende Untersuchungen (20) haben aber gezeigt, dass im Laufe der Umsetzung keine Fraktionierung in bezug auf das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis eintritt.

Da die Reaktionszeiten - insbesondere bei Magnesiumhaltigen Karbonaten - sehr lang sind, muss die Apparatur hinsichtlich Leckrate und Desorption besondere Bedingungen erfüllen. Die Leckrate der Apparatur wurde nach der Druck-Anstiegs-Methode geprüft. Sie ist kleiner als 10^{-7} Torr l/sec für den Anteil der permanenten Gase.

Wichtiger jedoch ist die Abgasrate der verwendeten Schliffette. Sie dürfen keine Moleküle evaporieren mit den Massenzahlen 44 bis 46, ebenfalls keine Moleküle, die in der heissen Ionenquelle zu Bruchstücken mit diesen Massenzahlen aufspalten. Schon ein Partialdruckanteil von 10 ppm eines Stoffes mit der Masse 46 würde die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Messung um 0,25 ‰ verfälschen. Es wurden für diese Untersuchungen verschiedene Vakuumfette untersucht. Im Gegensatz zu McCrea (8) wurde festgestellt, dass die Apiezonfette L, M und N nicht immer den geforderten Bedingungen genügten. Wesentlich besser waren Silikonfette, z.B. das Fett DC der Firma Dow Corning Corporation, USA.

3. Apparatur für die Aufbereitung von Silikaten und Eisenoxiden zur Bestimmung ihres Sauerstoffisotopengehaltes.

In Abb. 5 (Seite 27) ist ein Schema der Apparatur gezeigt.



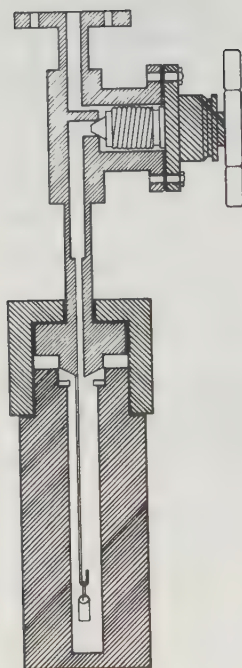


Abb. 6

Ca. 30 bis 100 mg der Probe werden mit 1 g Silberdifluorid in der Reaktionsbombe 1 bei 700°C - 750°C umgesetzt. Alle Teile der Bombe, (detaillierte Ansicht in Abb. 6), die bei höheren Temperaturen mit Fluor in Berührung kommen, bestehen aus Nickel. Der Dichtungsring wurde aus Weichkupfer angefertigt, das Ventil 2 ist - ebenso wie alle anderen Ventile (3-6) - ein stopfbuchsenloses Federbalgventil aus V2A-Stahl. Die Fallen 7-9

sowie die Verbindungsrohre bestehen aus Monel. Als Dichtungsmaterial zwischen den Flanschen (aus V2A) wurde Teflon benutzt. Vom Schliff 10 an besteht die Apparatur aus Pyrexglas bzw. aus Quarzglas. Die Funktionen der einzelnen Teile werden durch die Beschreibung eines Reaktionsablaufes erläutert.

Die sorgfältig gereinigte und zusammengebaute Apparatur wird zunächst im Hochvakuum ausgeheizt. Die Ausheiztemperaturen betragen für die Reaktionsbombe 700°C , für die anderen Teile 200°C - 400°C . Die Glasapparatur wird auf 60°C - 80°C erwärmt. Anschließend wird die Leckrate der einzelnen Abschnitte der Apparatur nach der Druck-Anstiegs-Methode über 24 h geprüft. Die Apparatur wird mit reinem Stickstoff gefüllt und die Bombe am Flansch oberhalb des Ventils 2 abgenommen. Die Bombe wird in einem Stickstoffkasten in einer absolut trockenen und sauerstofffreien Atmosphäre geöffnet und mit der abgewogenen Probenmenge sowie ca. 1 g AgF_2 beschickt und im Stickstoffkasten verschlossen. Das endgültige Abdichten geschieht durch Einquetschen des Dichtungsringes ausserhalb des Stickstoffkastens. Anschließend wird die Bombe wieder an die Apparatur angeflanscht. Der Stickstoff wird von der Pumpeinheit über Ventil 6, 5 und 2 abgesaugt. Das Ventil 2 wird geschlossen und der übrige Teil der Apparatur wieder mit reinem Stickstoff gefüllt.

Der untere Teil der Bombe wird auf ca. 700°C erhitzt. Das Silberdifluorid bildet in der Schmelze aus den zu untersuchenden Oxyden Sauerstoff und die entsprechenden Fluoride. Nach Ablauf der Reaktion (ca. 1 h)

wird zunächst die Apparatur auf Hochvakuum gebracht. Die Falle 9 wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, die Falle 8 auf ca. 200°C erhitzt. Das Kaliumbromid wurde vorher durch längeres Ausheizen bei 450°C im Hochvakuum getrocknet. Dann wird das Ventil 2 langsam geöffnet. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden von der Toepler-Pumpe in die Messpipette gepumpt. Sollte noch Fluor oder Fluorwasserstoff im Reaktionsraum vorhanden sein, so wird es in der KBr-Falle in HBr bzw. Br_2 umgesetzt. HBr und Br_2 werden in der Falle 9 ausgefroren. Der Fluorwasserstoff entsteht bei der Umsetzung von Silikaten, die OH-Gruppen enthalten. Nur Sauerstoff kann bis zur Toepler-Pumpe gelangen. Die Ausbeute der Reaktion wird in der Messpipette bestimmt. Anschliessend wird das Ventil oberhalb der Messpipette geöffnet und das Dreiwegventil 12 so geschaltet, dass sich ein Gaskreislauf Toepler-Pumpe - Kühlfalle 13 - Verbrennungsapparatur 14 - Ventil 12 - Toepler-Pumpe bildet. Die Metallapparatur wird mit Stickstoff gefüllt, das Ventil 2 geschlossen, die Ventile 4 und 3 geöffnet und das Brom durch einen Stickstoffstrom über die Ventile 6, 5, 4 und 3 und die KBr-Fallen 8 und 7 aus der Apparatur entfernt. Die Bombe kann wieder beschickt werden.

Wie bereits vorher erläutert, wird die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Messung am CO_2 durchgeführt. Der Sauerstoff muss also

in CO_2 überführt werden. Das geschieht in der Verbrennungsapparatur 14 (detaillierte Ansicht Abb. 7).

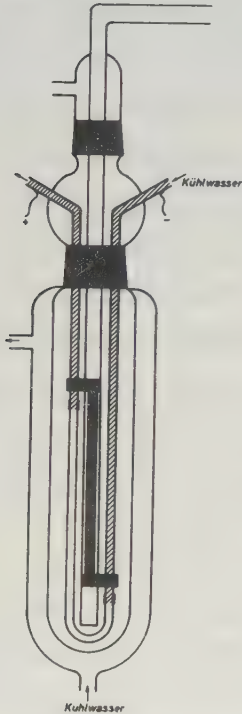


Abb. 7

Der Kohlestab (Spektralkohle der Firma Johnson, Matthey + Co, Ltd., London) wird durch Widerstandsheizung auf 400°C - 450°C erhitzt. Auf dem Kohlestab ist eine kleine Menge Platin als Katalysator niedergeschlagen. Dazu wurde eine wässrige Lösung von H_2PtCl_6 auf den Kohlestab gebracht und bei 800°C - 1000°C im Vakuum zersetzt.

Nach dem Einschalten der Toeppler-Pumpe, die in diesem Falle als Umpumpanlage dient, wird der Sauerstoff in den Verbrennungsraum gedrückt und in CO_2 übergeführt. CO entsteht bei dieser Reaktion entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht

kaum. Das Kohlendioxyd wird in der Kühlfalle 13 (gekühlt mit flüssigem N_2) auskondensiert, der Sauerstoff und das Kohlenmonoxyd werden weiter umgepumpt.

Den Ablauf der Reaktion kann man durch Messung der Gasmenge in der Messpipette verfolgen. Das Gas konnte zu 99.8% - 100% in CO_2 umgesetzt werden. Der restliche Teil ($< 0.2\%$) bestand aus Stickstoff, das während der Reaktion in die Bombe gelangt war. Nimmt man eine Zusammensetzung der Luft $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ an, entspräche das einem Sauerstoffanteil aus der Luft von $< 0.05\%$ im Messgas. Dadurch wird die Messgenauigkeit nicht beeinflusst. Nach vollständig abgelaufener Reaktion wurde das CO_2 in den Probenbehälter sublimiert.

Apparaturen dieser Art wurden in der Literatur mehrfach beschrieben (18, 35, 36). Die hier entwickelte Apparatur unterscheidet sich nur in einzelnen Punkten von den bisher gebauten.

Zur Fluorierung wurden bisher immer Fluor oder Polyhalogenide des Fluors benutzt. Silberdifluorid hat aber nach Ruff (21) den Vorteil, dass es ein extrem sauerstofffreies Ausgangsreagenz ist. Ausserdem lässt es sich bequemer handhaben.

4. Beschreibung des Massenspektrometers.

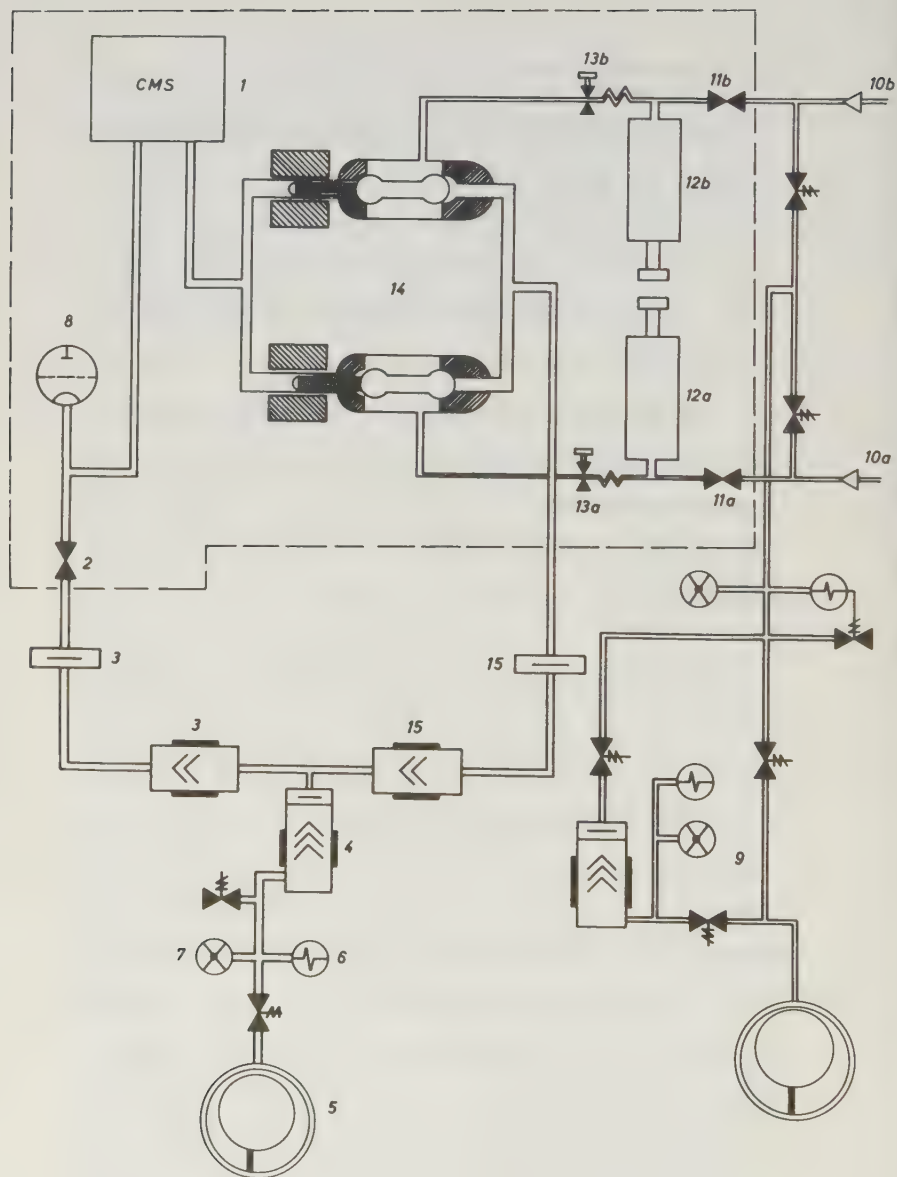
Für die Untersuchungen von Isotopenfraktionierungseffekten in Mineralien werden meistens einfachfokussierende Instrumente mit 60° - oder 180° -Ablenkung benutzt. Der Aufbau der Messanordnung ist zuerst von Nier (5) und McKinney et al (6) beschrieben worden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stand ein doppel-fokussierendes Zykloidenmassenspektrometer nach Bleakney und Hipple (22) zur Verfügung.)^x Der Aufbau des Instrumentes soll im folgenden kurz beschrieben werden.

A) Das Vakuum- und Einlasssystem des Instrumentes.

Abb. 8 (S. 34) stellt das Vakuumschema der Apparatur dar. Die Trennkammer 1 mit Ionenquelle und Ionenaufnehmer des Massenspektrometers wird über eine Pumpenkombination, bestehend aus einer 2-stufigen Öl-Diffusionspumpe 3, einer Öl-Boosterpumpe 4 und einer zweistufigen rotierenden Ölpumpe 5 evakuiert. Der Pumpstand wird automatisch gesteuert. Die Piranimesszelle 6 dient für die Steuerfunktionen als Messwertgeber. Der Druck wird auf der Vorvakuumseite mit einem Thermokreuz 7, in der Trennkammer mit einem Ionisationsvakuummeter inverser Bauart 8 (Bayard-Alpert-Prinzip) gemessen.

)^xZykloidenmassenspektrometer CMS 80 der Fa.Balzers, Liechtenstein.



Der Einlassteil wird durch den Pumpstand 9 evakuiert. Dieser Pumpstand ist vom Bedienungspult aus steuerbar.

An den Schliffen 10a und 10b werden die Probenbehälter mit dem zu messenden Gas angeschlossen. Es wird die Zusammensetzung des unbekannten Gases immer gegen ein Standardgas gemessen. Der Messvorgang wird später beschrieben. Über die Alpertventile 11a und 11b, die als Dosierventile dienen, wird ein Teil des Gases (ca. 10 - 40 Torr, d.h. $1 - 4 \text{ N cm}^3$) in die Vorratsbehälter 12a und 12b eingelassen. Das Volumen der Vorratsbehälter kann durch einen Federbalg zwischen 70 und 90 cm^3 variiert werden. Aus den Vorratsbehältern strömt das Gas über die viskosen Lecks 13a und 13b in den Hochvakuumraum. Die viskosen Lecks bestehen aus einer ca. 25 cm langen Stahlkappillare mit 0,2 mm Innendurchmesser, die auf der Hochvakuumseite soweit zusammengequetscht werden, dass sich in der Ionenquelle ein Gasdruck von einigen 10^{-5} Torr einstellt. Die Ventilkombination 14 besteht aus 4 Kugelschliffventilen, die durch zwei Elektromagnete so gesteuert werden können, dass entweder das Gas aus dem Vorratsbehälter 12a in die Ionenquelle gelangt und das aus dem Leck 13b strömende Gas durch die Pumpe 15 abgesaugt wird oder umgekehrt.

Man kann bei dieser Anordnung durch Umschalten der Ventilkombination 14 abwechselnd das Standardgas oder das Probengas in das Massenspektrometer geben. Durch die viskose Einstromung des Gases in das Instrument über die Kapillaren wird erreicht, dass sich die Isotopenzusammensetzung in den Vorratsbehältern durch Rückdiffusion nicht verschiebt. Die Pumpe 15 hält den Druck in dem Gasraum hinter den Lecks genau so hoch, wie in der Zuleitung zum Massenspektrometer. Dadurch bleibt beim Umschalten der Ventilkombination 14 der Druck in der Leitung zur Ionenquelle stets konstant. Die Vorteile dieses Gaseinlasses sind mehrfach beschrieben worden (6, 23).

Die Trennkammer, sowie der gesamte Einlassteil (in der Skizze umrandet), können bis 450°C ausgeheizt werden. Wird die Apparatur ca. 10h bei 450°C ausgeheizt, so kann ein Enddruck von 10^{-9} bis 10^{-10} Torr erreicht werden. Das Restgas besteht zum grössten Teil aus CO (Masse 28) und H_2O (Masse 18), sowie zum geringen Teil aus CO_2 (Masse 44) und H_2 (Masse 2). Crackprodukte des Pumpöles (Silikonöl DC 704) sind nicht nachzuweisen ($P_{\text{part.}} < 10^{-11}$ Torr), obwohl die "Baffle" der Pumpen nur mit Wasser gekühlt werden. Die Pumpleistung braucht zur Aufrechterhaltung

Der Magnetstrom und die Spannungen der elektrischen Felder der Trenneinheit und der Ionenquelle werden auf ± 10 ppm bei Netzspannungsschwankungen von $\pm 10\%$ stabilisiert.

Die Elektronenemission des Heizfadens wird durch die Regelung des Heizstromes innerhalb ± 0.1 ‰ konstant gehalten. Alle Ströme und Spannungen können in grossen Bereichen variiert werden.

Die Isotopenverschiebungen des Sauerstoffs werden an den Massen 44 und 46 des Kohlendioxyds ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) gemessen. Der Ionenstrom der Masse 44 I_1 wird im Verstärker V1 (Blockdiagramm Abb. 10) verstärkt und vollständig über den hochohmigen Wider-

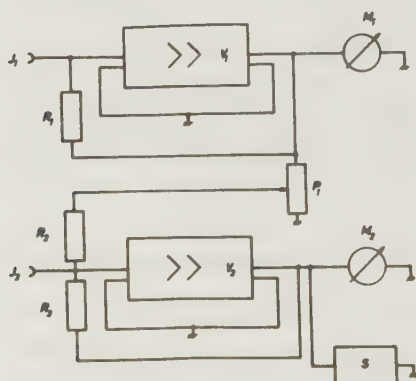


Abb. 10

stand R_1 ($10^9 \Omega$) gegengekoppelt. Ist die Leerlaufverstärkung von V_1 sehr gross ($> 10^4$), dann ist in erster Näherung $I_1 = \frac{-U_1}{R_1}$. Die Ausgangsspannung des Verstärkers U_1 wird an M_1 gemessen. Entsprechend wird I_2 hinter dem Verstärker V_2 als $\frac{-U_2}{R_3}$ an M_2 gemessen ($R_3 = 10^{11} \Omega$).

Die viskosen Lecks des Einlassteiles werden einmal so eingestellt, dass bei ca. 30 Torr Gasdruck in den Vorratsbehältern und einem Elektronenstrom von 50 uA in der Ionenquelle der Ionenstrom der Masse 44 ca. 8×10^{-9} A beträgt. Der Gasdruck in der Ionenquelle liegt dann bei einigen 10^{-5} Torr. Später wird der Gaseinlass aus den Probengefässen in die Vorratsbehälter über den Ionenstrom im Massenspektrometer dosiert. Bei $I_1 = 8 \times 10^{-9}$ A und $R_1 = 10^9 \Omega$ ist $U_1 = -8V$ entsprechend ist $I_2 = 2 \times 10^{-11}$ A und $U_2 = -2V$ bei $R_3 = 10^{11} \Omega$.

Der Ionenstrom I_1 erzeugt am M_1 eine negative Spannung $-U_1$. Diese Spannung liegt gleichzeitig über dem mehrstufigen Spannungsteiler P_1 . Wird nun über R_1 und P_1 ein Teil der negativen Spannung U_1 auf den Verstärkereingang des Verstärkers V_2 gegeben von der Grösse, dass $I_2 = \frac{-U_3}{R_2}$ ist, so wird die Spannung am Ausgang von V_2 gleich null.

$U_3 = x \cdot U_1$, x ist das eingestellte Widerstandsverhältnis am Spannungsteiler.

Der Strom I_2 fliesst über R_2 und P_1 ab, R_3 ist im Kompensationsfall wirkungslos, da keine Spannung über diesem Widerstand liegt.

Es gilt
$$I_1 = \frac{-U_1}{R_1} ; \quad I_2 = \frac{-x U_1}{R_2}$$

$$\frac{I_2}{I_1} = x \cdot \frac{R_2}{R_1}$$

Werden in einer Elektronenstossionenquelle Temperatur und Elektronenbeschleunigungsspannung konstant gehalten, so gilt für den Ionenstrom der Ionen mit der Masse m , $I_m = \text{const} \cdot p_m \cdot I_e$, p_m ist der Partialdruck des Gases mit der Masse m , I_e der Elektronenstrom. Beide Grössen sind nicht genau konstant zu halten. Misst man aber das Ionenstromverhältnis $\frac{I_2}{I_1}$ von zwei Massen nach der Doppelauffängermethode mit anschliessender Kompensation der beiden Ionenströme, so heben sich diese Grössen gegeneinander auf. Das Ionenstromverhältnis ist also unabhängig vom Gasdruck und unabhängig von der Temperatur in der Ionenquelle und von dem Elektronenstrom.

Das Ionenverhältnis $\frac{I_2}{I_1}$ ist aber kein genaues Mass für das absolute Massenverhältnis $\frac{M_{46}}{M_{44}}$ aus folgen-

den Gründen:

1. Das Gas strömt viskos in die Ionenquelle ein.
Für das Abpumpen aus der Ionenquelle gelten aber die Gesetzmässigkeiten der molekularen Strömung, d.h. die Moleküle der leichteren Masse werden schneller abgepumpt, dadurch werden die schweren Moleküle in der Ionenquelle angereichert.
2. In der Ionenquelle tritt auf Grund des magnetischen Feldes und der geringen Anfangsenergie der Ionen eine Massendiskriminierung ein.

Das absolute Isotopenverhältnis kann mit der geforderten Genauigkeit nicht bestimmt werden, wohl aber die Grösse der Isotopenverschiebung, d.h. die Abweichung des Isotopenverhältnisses eines unbekannten Gases von dem Isotopenverhältnis eines Standardgases.

Es gilt

$$\frac{I_2}{I_1} \text{ Pr} : \frac{I_2}{I_1} \text{ St} = \frac{x_R - x_{\text{St}}}{x_{\text{St}}}$$

Die Abweichung δ vom Standard wird im allgemeinen in promille angegeben.

$$\delta_{\text{Pr}} = \frac{x_{\text{Pr}} - x_{\text{St}}}{x_{\text{St}}}$$

x_{Pr} und x_{St} sind die eingestellten Widerstandsverhältnisse am Potentiometer P bei vollständiger Kom-

pensation, jeweils für das Probengas oder das Standardgas.

Bei der Messung durch Vergleich des Isotopenverhältnisses einer unbekannten Probe mit dem eines Standards gehen die Diskriminierungseffekte in beide Isotopenverhältnisse ein, sie erscheinen nicht im δ -Wert.

Die Vorteile des uns zur Verfügung stehenden doppel-fokussierenden Zykloidenmassenspektrometers sollen im folgenden kurz angedeutet werden:

1. Das Instrument ist bis 450°C ausheizbar. Dadurch kann trotz kleiner Pumpleistung die Restgaszusammensetzung in der Ionenquelle sehr klein gehalten werden. Es braucht bei einem konstanten Restgasanteil zum Probengas die Abpumpleistung nicht sehr gross zu sein, d.h. aber, dass bei gleichem Probendruck in der Ionenquelle die zugeführte Menge an Probengas auch geringer sein kann. Die für eine Messung erforderliche Gasmenge wird dadurch sehr gering.

2. Wegen der perfekten Doppelfokussierung in diesem Instrument kann die Geschwindigkeitsdifferenz der Ionen, die aus der Ionenquelle in die Trenneinheit gelangen, sehr hoch sein. Man kann die Ionen mit einem relativ starken Extraktionsfeld aus der Quelle herausziehen. Die Ionenquelle hat daher bei diesem Instrument eine sehr hohe Ausbeute (bis ca. 10^{-8} A Ionenstrom bei 10^{-5} Torr CO_2 -Druck und 50 μ A Elektronenstrom).
3. Die einzelnen "Messpiks" sind sehr scharf, der Anteil des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -Piks (Masse 44) und des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -Piks (Masse 45) auf den $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Pik (Masse 46) ist sehr gering ($< 0,1\%$).

IV. MESSERGEBNISSE

1. Probenwahl

Die Anwendbarkeit der Isotopenfraktionierungseffekte auf die Bildungsbedingungen von Gesteinsformationen soll an zwei Beispielen gezeigt werden.

Es wurden untersucht:

- 1) eine Gesteinsserie aus dem Fengebiet in Südnorwegen,
- 2) Probenmaterial einer Calzit/Quarz/Plagioklasparagenese aus dem Tessin.

Beide Gesteinsformationen sind von verschiedenen Autoren hinsichtlich der vorkommenden Phasen und des Chemismus der auftretenden Mineralien nach den "klassischen" Methoden der Petrographie untersucht worden.

Sie konnten anhand ihrer Untersuchungsergebnisse Theorien über eine mögliche Genese angeben.

Es war nun interessant zu untersuchen, inwieweit diese Theorien durch Isotopendaten unterstützt werden konnten.

2. Wahl des Standards

Das Isotopenverhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in Mineralien wird nicht als Absolutverhältnis angegeben, sondern als relative Abweichung von der Zusammensetzung eines

Standardmaterials

$$\delta_{\text{Probe}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Pr}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{St}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{St}}}$$

Anfangs wurde der Standard in den verschiedenen Labors mehr oder weniger willkürlich festgesetzt. Nier z.B. benutzte als Standard die Zusammensetzung des CO_2 , das aus Solenhofener Kalk durch Reaktion mit Salzsäure freigesetzt wurde.

Die Daten aus der Literatur waren also nicht miteinander vergleichbar. Später einigte man sich, als Standard das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des Kohlendioxyds zu nehmen, das bei 25.2°C aus dem Karbonat eines Belemniten mit 100%-iger Phosphorsäure gewonnen wurde. Viele Werte sind als δ_{PDB} in der Literatur angegeben. Aber auch dieser Standard war mehr oder weniger willkürlich. Es stand nicht genug Standardmaterial zur Verfügung. Andererseits hatte das gewonnene Kohlendioxyd ein anderes $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis als das Karbonat.

Heute wird das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im allgemeinen auf die mittlere Isotopenzusammensetzung des Meerwassers bezogen und definiert als δ_{SMOW} (24).

Die in dieser Arbeit angegebenen δ -Werte sind gegen SMOW angegeben.

PDB = Belemniten der Peedee formation
SMOW = STANDARD MEAN OCEAN WATER

3. Untersuchungen an Karbonatgesteinen und Eisenoxiden
des Fengebietes.

In der Nähe von Ulefoss in Südnorwegen liegt, umgeben von dem präkambischen Grundgebirge, ein ungefähr 5 km^2 grosses Areal jüngeren Gesteins. (Karte Abb. 11).

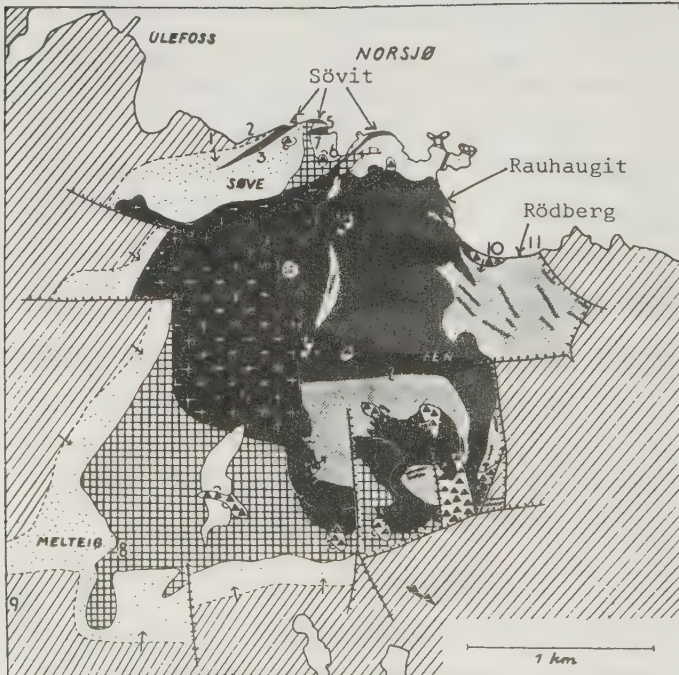


Abb. 11

Saether (12) bestimmte das Alter des Karbonatgesteins nach der Thorium-Blei-Methode am Columbit, am Koppit und am Zirkon auf 400 - 600 Millionen Jahre. Faul et al (32) konnten das Alter des Biotits im Sövit nach der Kalium-Argon-Methode berechnen. Sie geben für den Sövitkomplex ein Alter von 565 Millionen Jahre an. Das Alter des umliegenden Grundgebirges wird auf > 800 Millionen Jahre geschätzt.

Der Kern des Gebietes besteht aus Karbonatgesteinen calzitischer bzw. dolomitischer Zusammensetzung. Daraus grenzt zur Ostseite hin eine Hämatitlagerstätte. Bei den reinen Karbonatiten unterscheidet man den Sövit und den Rauhaugit. Der Sövit besteht zum grössten Teil aus Calzit (CaCO_3), weiterhin enthält er noch Dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), sowie geringe Mengen an Koppit (ein Ca-Na-Niobat mit Ta + Ti), Fluor-Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), Magnetit (Fe_3O_4) und Biotit $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ bzw. Phlogopit, das reine Mg-Endglied des Biotits. Der Rauhaugit ist ein sehr reiner Dolomit mit etwas Eisenkarbonat und Apatit. Der Übergang vom Rauhaugit zum angrenzenden Hämatit (Fe_2O_3) ist kontinuierlich. Das Gestein besteht zur Hauptsache aus Ankerit ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$), einem eisenhaltigen Dolomit und aus Hämatit. Es wird wegen seiner roten Farbe Rödberg genannt. Der Hämatit ist zwischen den Karbonatkristallen in Form feiner Flitter verteilt. Der Eisengehalt nimmt

in dem Mischgestein zur Hämatitlagerstätte hin ständig zu, entsprechend verringert sich der CO_2 -Gehalt und der Ca- und Mg-Gehalt.

Über die Entstehung des Sövit und des Rauhaugits existieren zwei Theorien.

Brögger (10) ist der Meinung, dass sie magmatischen Ursprungs sind. Saether (12) und Bowen (11) vertreten eine metasomatische Bildung der Karbonate aus Silikaten. Die jüngeren Hämatitvorkommen sind auch von Brögger bearbeitet worden. Sie sollen nach seinen Untersuchungen pneumatolytischen Ursprungs sein. Eisenhaltige magmatische Restlösungen sind an die Oberfläche gedrungen, wobei sich in den kühleren Zonen das gelöste Eisen in Form von Hämatit niedergeschlagen hat. Diese Lösungen haben auch zum Teil den Karbonatkörper durchsetzt. Ein Teil des Eisens ist im Karbonat eingebaut worden, während sich das restliche Eisen auf den Karbonatkristallen niedergeschlagen hat.

Aus dem Fengebiet wurden 8 Sövitproben, 3 Rauhaugitproben und 5 Proben aus der Übergangszone vom Rauhaugit zum Hämatit untersucht. Die folgende Tabelle (Seite 49) gibt einen Überblick über die Messergebnisse. Zunächst wurde durch eine röntgenographische Phasenanalyse die Mineralzusammensetzung der Proben bestimmt, wobei nur die karbonatischen Mineralien berücksichtigt

Tabelle I

F E N - P R O B E N
=====

Probe No.	Calzit-Dolo- mitverhältnis ($I_C : I_{Do}$) Phasenanalyse	Chemische Analyse				Massenspektrometrische Analyse				
		CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	Calzit σ_{Ca}	Dolomit σ_{Do}	Ankerit σ_{An}	Hämatit $\sigma_{Hä}$	$\sigma_{An} - \sigma_{Hä}$
81 IV	1 : 0	90.5	-			+7,8 $\pm$ 0.1				
78 II	1 : 0	86,5	-			+7,7 $\pm$ 0.15				
84 III	1 : 0	91,5	1.4			+7,5 $\pm$ 0.15				
82 VII	1 : 0	88,7	4,3			+7,5 $\pm$ 0.0				
82 V	1 : 0	81,2	4,0			+7,2 $\pm$ 0.1				
Söv I	1 : 0.2	86,6	9,5			+6,9 $\pm$ 0.0	+7,0 $\pm$ 0.1			
82 VI	1 : 0.3	66,5	10.0			+7,6 $\pm$ 0.2	+7,6 $\pm$ 0.2			
Söv II	1 : 0.5	77.5	17.1			+7,3 $\pm$ 0.15	+7,2 $\pm$ 0.2			
Rau I	0 : 1						+7,0 $\pm$ 0.2			
78 III	0 : 1						+8,2 $\pm$ 0.3			
78 I	0 : 1						+7,4 $\pm$ 0.2			
79	0 : 1	57.0	33.4	4.4	35.3			+12.6 $\pm$ 0.1		
Rö I	0 : 1	55.3	35.7	9.1	39.0			+15.4 $\pm$ 0.15		
86	0 : 1	41.3	30.6	11.8	38.4			+15.4 $\pm$ 0.1		
86 a	0 : 1	6.3	1.2	82.0	3.9			+14.3 $\pm$ 0.15	-2.4	+16.7
86 b	0 : 1	0.9	0.5	91.5	0.2				-0.7 $\pm$ 0.1	

! 46 !

wurden, um den Calzit- und Dolomitanteil in den Sövititen und Rauhaugiten festzustellen. Die Messwerte in der 2. Spalte der Tabelle geben das Intensitätsverhältnis der Hauptlinien der beiden Phasen an. Es ist in grober Näherung ein Mass für ihr Molverhältnis. Die karbonatische Phase im Röddberg (Probe 79 bis 86 b) war der Ankerit, ein Dolomit, bei dem ein Teil des Mg durch Fe ersetzt ist. Sie ist in der Tabelle nicht angegeben.

Die phasenanalytischen Ergebnisse konnten durch die chemische Analyse der Ca/Mg-Verhältnisse in den Karbonaten der Sövite (81 IV - Söv II) bestätigt werden. Die feinpulverisierten Proben wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und das Calcium und das Magnesium in der Lösung komplexometrisch titriert. Entsprechend wurde das Calcium und Magnesium in den Röddbergproben bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind bezogen auf die Gesamteinwaage und als CaCO_3 und MgCO_3 angegeben.

Im Röddberg sind weiterhin der Eisengehalt und der Kohlendioxydgehalt analysiert worden. Der Ankerit und der Hämatit waren so fein miteinander verwachsen, dass die beiden Phasen nicht voneinander getrennt werden konnten. Es konnte daher die Verteilung des Eisens zwischen der Karbonatphase und der Hämatitphase nicht chemisch bestimmt werden. Das Eisen wurde komplexome-

trisch titriert. Das Kohlendioxyd wurde durch Salzsäure aus der Probe abgetrennt und gravimetrisch bestimmt (Absorption am Natronkalk). In der Tabelle sind die Sövitproben nach steigendem Magnesiumgehalt angeordnet, die Rödbergproben nach steigendem Fe_2O_3 -Gehalt bzw. fallendem CO_2 -Gehalt.

Für die massenspektrometrische Analyse des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehaltes wurden die Karbonate nach der Phosphorsäuremethode, die Eisenoxyde nach der Fluormethode aufbereitet. In den Proben Söv I bis Söv II konnte der Isotopengehalt im Calzit und Dolomit nach der von Epstein et al (20) ausgearbeiteten Methode getrennt bestimmt werden. Die Isotopenzusammensetzung der Karbonate wurde mit den von Sharma und Clayton (19) angegebenen Werten für die Fraktionierungseffekte bei der Aufbereitung korrigiert. Alle δ -Werte sind bezogen auf δ SMOW. Das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis ist in allen untersuchten Sövit- und Rauhaugiten ziemlich gleich:

$$\delta_{\text{SMOW}} = +7 \dots +8 \text{ ‰}.$$

Baertschi (25), Gonfiantini et al (26) und Taylor et al (27) haben den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt in verschiedenen Karbonaten gemessen und ähnliche Werte für Karbonatgesteine magmatischen Ursprungs gefunden (Allnös/Schweden, Kaiserstuhl und Laacher See Gebiet, Deutschland).

Epstein und Mayeda (28) haben Wasser verschiedener Herkunft untersucht und an einem "magmatischen Wasser" - einem Fumarolendampf - einen δ -Wert von +6.7 ‰ gemessen.

Taylor und Epstein (29) geben für das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis eines Magmas einen Wert von $\delta = +6.0$ ‰ an.

Nimmt man für die wässrige Phase, mit der die Karbonate des Fengebietes bei der Bildung im Gleichgewicht standen, einen ähnlichen Wert an, wie ihn Epstein und Mayeda gemessen haben, und legt man die Fraktionierungsfaktoren von O'Neil und Clayton (9) zwischen Calzit und Wasser für die Berechnung der Bildungstemperatur zu Grunde, so kann man eine Erstarrungstemperatur von 600°C - 700°C für den Sövit und Rauhaugit festlegen.

Alle δ -Werte der Sövite und Rauhaugite liegen in der gleichen Größenordnung; das lässt den Schluss zu, dass in dem erstarrten Gesteinskomplex später kein Stoffaustausch mit der Umgebung stattgefunden hat.

Anders sind die Verhältnisse beim Rödberg. Dieses Karbonatgestein ist später metasomatisch überarbeitet worden. Eine stark eisenhaltige heisse Lösung ist in den Komplex eingedrungen, wobei

1. ein Kationenaustausch in dem Karbonat stattgefunden hat (ein Teil des Magnesiums ist gegen Eisen ausgetauscht worden)
- und 2. das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im CO_3^{2-} - Gerüst verändert worden ist.

Neben dem Ankerit und dem Hämatit tritt in diesem Gestein auch der Chlorit in einzelnen Proben auf.

Aus den δ -Werten für den Ankerit und den Hämatit der Probe 86 a kann man eine Bildungstemperatur von 200°C angeben, wenn man für die Fraktionierungsfaktoren des Ankerits die am Calzit gemessenen Werte zu Grunde legt und für den Hämatit die des Magnetits. Das ist aber in erster Näherung gerechtfertigt (9, 34). Die wässrige Lösung, die bei der Temperatur mit diesen Mineralien im Gleichgewicht stand, hätte einen δ -Wert von $+3.8\text{‰}$. Der ^{18}O -Gehalt ist in den Mineralien angereichert worden, die Lösung ist an ^{18}O -verarmt. So ist auch zu verstehen, dass in der Probe 79 aus der Randzone des Rödbergs zum Rauhaugit das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis kleiner ist, weil der ^{18}O -Gehalt der wässrigen Phase ständig abnahm.

Bröggers Theorie über die Genese der Hämatit- und Karbonatgesteine des Fengebietes - magmatischer Ursprung des Sövit's und des Rauhaugits, hydrothermal-pneumatolytische Bildung des Hämatits und des Rödbergs - kann durch die Isotopendaten gut bestätigt werden.

Die Theorien von Bowen (11) und Saether (12) finden durch diese Untersuchungsergebnisse keine Stütze und müssen daher als nicht zutreffend angesehen werden.

Für lange Zeit galt es als äusserst unwahrscheinlich, dass karbonatische Magmen erst bei Temperaturen $> 1000^{\circ}\text{C}$ auskristallisieren. Eingehende petrographische Untersuchungen von Eckermann (31) gaben die ersten Hinweise. Experimentell konnte erst 1965 Wyllie (30) zeigen, dass karbonatische Magmen in einem Temperaturbereich existieren, den wir auch für ein granitisches Magma kennen. Wyllie fand durch Druckbombenversuche, dass der niedrigste Schmelzpunkt im System $\text{CaO-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$ bei 620°C liegt. Er nimmt an, dass die Temperatur für das erste Auftreten einer Schmelze im System $\text{CaO-MgO-FeO-H}_2\text{O-CO}_2$ noch tiefer liegt.

4. Untersuchungen an einer Gesteinsserie aus dem Tessin.

Wenk (33) hat an einer Probenreihe aus den Leptomischen Alpen der Mineralparagenese Plagioklas - Calzit - Quarz den Anorthitgehalt der Plagioklase untersucht und festgestellt, dass der Ca-Gehalt des Feldspats zwischen 0 und 100% in den einzelnen Proben variierte. Wenk nimmt an, dass in dieser Paragenese der Ca-Gehalt der Plagioklase eine Funktion des Metamorphosegrades, insbesondere der Bildungstemperatur, ist. Aus dieser Serie standen 5 Proben mit verschiedenem Anorthitgehalt zur Verfügung.^x

Es sollte untersucht werden, ob zwischen dem Anorthitgehalt in den Plagioklasen und dem Sauerstoffisotopengehalt des koexistierenden Calzits und des Quarzes ein Zusammenhang besteht. Aus den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Messungen am Paar Calzit/Quarz sollten die Bildungstemperaturen bestimmt werden.

Die Messwerte sind in Tab. II zusammengestellt. In der ersten Spalte sind der Fundort und die Probennummer angegeben, in der 2. der Anorthitgehalt nach den Messungen von Wenk, in der 3. bis 6. Spalte die Isotopendaten. Der δ -Wert des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehaltes ist gegen SMOW als Standard angegeben.

^xDie Proben wurden uns freundlicherweise von Herrn Professor Wenk, Basel, zur Verfügung gestellt.

Der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt in den Karbonaten ist hier wesentlich höher als in den intrusiven Karbonatiten des Fengebietes. Der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt des Quarzes liegt etwas über dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt des koexistierenden Calzits. Die Differenz der δ -Werte ist sehr klein (ca. 2 ‰) und deutet auf eine Bildungstemperatur $> 400^\circ\text{C}$ hin. Ein Zusammenhang zwischen Anorthitgehalt und dem δ -Wert ist nicht zu erkennen.

Tabelle II

TESSIN - PROBEN
=====

Fundort/ Probenbez.	Anorthitgeh. der Plagioklase	d_{Ca}	d_{Qu}	$d_{Qu} - d_{Ca}$
Castione	85 - 100	+23.4 <u>+</u> 0.2	+25.2	+1.8
Pontirone Blen 39	74 - 80	+17.8 <u>+</u> 0.2	+24.0	+6.2
Torre Luk 5b	60 - 70	+22.0 <u>+</u> 0.25	+24.2	+2.2
Luzzone Blen 34	21 - 28	+23.7 <u>+</u> 0.15	+26.5	+2.8
Hinterrhein Ad 37 c	0 - 4	+21.5 <u>+</u> 0.2	+23.5	+2.0

V. ZUSAMMENFASSUNG

I. Es wurde eine Apparatur zur quantitativen Abtrennung des Sauerstoffs aus Silikaten und Eisenoxiden entwickelt. Das Probenmaterial wird in einer Nickelbombe bei 700°C - 750°C in einer Silberdifluoridschmelze in Sauerstoff und die entsprechenden Fluoride umgesetzt. Die Vorzüge des hier angewandten Verfahrens gegenüber bestehenden seien kurz erläutert:

- a) Der quantitative Umsatz der Reaktion in der Schmelze ist wesentlich schneller erreicht als bei einer Reaktion zwischen einem gasförmigen Fluorierungsmittel (F_2, BrF_5) und einer festen Phase,
- b) Silberdifluorid enthält im Gegensatz zum Fluor bzw. den Halogenpolyfluoriden keinen Sauerstoff,
- c) Silberdifluorid ist in trockener Atmosphäre bei Zimmertemperatur sehr stabil und daher bequemer zu handhaben.

II. Es wurde der Sauerstoffisotopengehalt in den Karbonaten und Eisenoxiden des Fengebietes in Südnorwegen und im Calzit und Quarz mehrerer Calzit/Quarz/Plagioklas-Paragenesen aus den Leptonischen Alpen im Tessin bestimmt.

Die Sövite (Calzit mit etwas Dolomit) und Rauhaugite (Dolomite) des Fengebietes zeigten alle eine ^{18}O -Anreicherung von +7.5 ‰ gegenüber dem mittleren $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des Meerwassers.

Im angrenzenden Rödberg, einer Paragenese aus Ankerit (ein Calcium-Magnesium-Eisen-Karbonat) und Hämatit ist das Karbonat um 12.6 - 15.4% im $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis angereichert. Das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Hämatit beträgt -0.7 bzw. -2.4 ‰.

Die Messdaten lassen folgende Schlüsse zu:

Die Sövite und Rauhaugite sind magmatischen Ursprungs. Sie sind bei einer Temperatur $> 600^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert und anschliessend nicht metamorph überarbeitet worden.

Aus der Differenz der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalte im Hämatit und im koexistierenden Ankerit konnte eine Bildungstemperatur (Temperatur der letzten Gleichgewichtseinstellung) von $200^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden.

Der Rödberg muss mit einer grösseren Menge einer dritten Phase (Wasser) im Gleichgewicht gestanden haben. Das Gestein ist bei dieser Temperatur unter hydrothermalen Bedingungen entstanden. Diese Ergebnisse decken sich mit der Annahme Bröggers

über die Genese der Gesteine des Fen-Gebietes.

Der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehalt in den metamorphen Gesteinen der Leptonischen Alpen liegt wesentlich höher.

Der δ -Wert in den Calziten wurde mit +17.8 ‰ bis +23.7 ‰ gegen SMOW gemessen, im Quarz mit +23.5 ‰ bis +26.5 ‰. Die Differenz zwischen den δ -Werten des Quarzes und des Calzits koexistierender Phasen liegt zwischen 1.8 und 2.8 ‰, bei einer Probe bei 6.2 ‰.

Der Anorthitgehalt in den Plagioklasen war bekannt.

Zwischen den $\delta_{\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3}$ -Werten und dem Ca-Gehalt der Plagioklase besteht kein Zusammenhang.

VI. LITERATURVERZEICHNIS

1. UREY, H.C., and RITTENBERG, D., 1933

Some thermodynamic properties of the HD and D₂ molecules and compounds containing the D atom
J.Chem.Phys. 1, 137 - 143.

2. UREY, H.C., and GREIFF, L.J., 1939

Isotopic exchange equilibria
J.Am.Chem.Soc. 57, 321 - 322.

3. UREY, H.C., 1947

The thermodynamic properties of isotopic substances
J.Chem.Soc. pp. 562 - 581.

4. BIGELEISEN, J., and MAYER, M.G., 1947

Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions.
J.Chem.Phys. 15, 261 - 267.

5. NIER, A.O., 1947

A mass spectrometer for isotope and gas analysis
Rev.Sci.Instr. 18, 398 - 411.

6. McKINNEY, C.R., McCREA, J.M., EPSTEIN, S., ALLEN, H.A., and UREY, H.C., 1950

Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios
Rev. Sci.Instr. 21, 724 - 730.

7. UREY, H.C., 1948
Science, 108, 489
8. McCREA, J.M., 1950
On the isotopic chemistry of carbonates and a
paleotemperature scale
J.Chem.Phys. 18, 849 - 857.
9. O'NEIL, J.R., and CLAYTON, R.N., 1964
Oxygen Isotope Geothermometry
in ISOTOPIC AND COSMIC CHEMISTRY p.157-168
North Holland Publishing Company, Amsterdam
10. BRØGGER, W.C., 1921
Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes IV
Das Fengebiet in Telemark, Norwegen
Viel.-Akad. Skr.I Mat.-Naturvit.Klasse 1920 No.9
11. BOWEN, N.L., 1926
The carbonate Rocks of the Fen Area in Norway
Am.J.of Sciences, Vol. 12
12. SAETHER, 1957
The alkaline rock province of the Fen Area in
Southern Norway
Det Kgl. Norske videnskabers selskaps skrifter,
Nr. 1
13. NIER, A.O., 1950
A redetermination of the relative abundances of
the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon,
potassium
Phys. Rev. 77, 789 - 793.

14. EPSTEIN, S., and LOWENSTAM, H.A., 1953
Temperature-shell-growth relations of recent
and interglacial pleistocene shoal-water biota
from Bermuda
J.Geol. 61, 424 - 438.
15. EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A.,
and UREY, H.C., 1951
Carbonate-water isotopic temperature scale
Geol.Soc.Am.Bull. 62, 417 - 425.
16. EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A.,
and UREY, H.C., 1953
Revised carbonate-water isotopic temperature
scale
Geol.Soc.Am.Bull. 64, 1315
17. CLAYTON, R.N., 1961
Oxygen isotopic fraction between calcium carbo-
nate and water
J.Chem.Phys. 34, 724 - 726
18. CLAYTON, R.N., and Mayeda, T.K., 1963
The use of bromine penta flouride in the extraction
of oxygen from oxides and silicates for isotopic
analysis
Geochim. et Cosmochim. Acta 27, 43 - 52
19. SHARMA, T., and CLAYTON, R.N., 1965
Measurements of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen
of carbonates
Geochim. et Cosmochim. Acta 29, 1347 - 1353

20. EPSTEIN, S., GRAF, D.L., and DEGENS, E.T., 1964
Oxygen isotope studies in the origin of dolomites
Isotopic and Cosmic Chemistry pp. 169 - 180
North Holland, Amsterdam
21. RUFF, O., und GIESE, M., 1934
Die Fluorierung des Silbers und Kupfers
Z.anorg.Ch., 219, 143 - 148.
22. BLEAKNEY, W. and HIPPLE, J.A., 1938
A new mass spectrometer with improved focusing
properties
Phys. Rev., 53, 521 - 529.
23. WANLESS, R.K., 1953
A mass spectrometer for high precision isotope
ratio determination
J.Sci.Inst., 30, 395 - 398.
24. CRAIG, H., 1961
Standard for reporting concentrations of deuterium
and oxygen -18 in natural waters
Science 133, 1833 - 34.
25. BAERTSCHI, P., 1957
Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen
von ^{18}O und ^{13}C in Karbonatgesteinen und Mineralien
Schweiz.Mineral.Petr.Mitt. 37, 73 - 152
26. GONFIANTINI, R. et TONGIORGI, E., 1964
La composition isotopique des carbonatites du Kaiser-

stuhl

Le Roches Alcalines et le Carbonatites du Kaiser-
stuhl

Euratom/Universite Libre de Bruxelles et Comitato
Nazionale per le Ricerche Nucleari No. 013-61-7
AGEL

27. TAYLOR, H.P., FRECHEN, J., and DEGENS, E.T., 1966
Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites
from the Laacher See District, West Germany, and
the Alno District, Sweden
Publ. of the Div.Geol.Sci., California Institute
of Technology, Contribution No.
28. EPSTEIN, S., and MAYEDA, T., 1953
Variation of ^{18}O content of waters from natural
sources
Geochim. et Cosmochim.Acta 4, 213 - 224.
29. TAYLOR, H.P.Jr., EPSTEIN, S., 1963
 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in rocks and coexisting minerals of
the Skaegaard intrusion, East Greenland
J.of Petrology 4, 51 - 74
30. WYLLIE, P.J., 1965
Melting relationships in the system $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$
J. of Petrology 6, 101 - 123
31. ECKERMANN, H., 1948
The Alkaline District of Alnø Island.
Sveriges Geol.Unders., Ser. Ca. No. 36

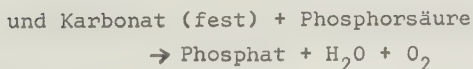
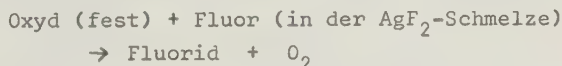
32. FAUL, H.L.D.E., and BRANNOCK, W.W., 1959
Age of the Fen carbonatite and its relation to
the Oslo region (Norway).
Geochim. et Cosmochim. Acta, 17,
33. WENK, E., 1962
Plagioklas als Indexmineral in den Zentralalpen
Die Paragenese Calzit-Plagioklas
Schweiz.Min.Petr.Mitt. 42, 139 - 152
34. JAMES, H.L., and CLAYTON, R.N., 1962
Oxygen isotope fractionation in metamorphosed iron
formations of the Lake Superior region and in
other iron-rich rocks
in PETROLOGICAL STUDIES, the Geological Society
of America.
35. BAERTSCHI, P. and SILVERMAN, S.R., 1951
The determination of relative abundance of the
oxygen isotopes in silicate rocks
Geochim. et Cosmochim. Acta 1, 317 - 328.
36. TAYLOR, H.D., and EPSTEIN, S., 1962
Relationships between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in co-existing
minerals of igneous and metamorphic rocks
Geol.Soc.Am.Bull. 73, 461 - 480.

VII ANHANG ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL

1. Fraktionierungseffekte bei der Aufbereitung

Bei der Aufbereitung der Proben ist zu beachten, dass bei allen Umsetzungsreaktionen das Isotopenverhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im Endprodukt gleich dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des Ausgangsproduktes ist. Im einfachsten Fall wird das erreicht, wenn bei der Reaktion ein 100%-iger Formelumsatz stattfindet. Wird nur ein Teil des Ausgangsproduktes umgesetzt, wie z.B. bei der Aufbereitung des Dolomits nach der Phosphorsäuremethode, so muss gewährleistet sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für den Umsatz des Ausgangsproduktes, das aus dem leichteren Isotop des Sauerstoffs aufgebaut ist, gleich der Reaktionsgeschwindigkeit für den Umsatz des aus dem schwereren Isotop aufgebauten Stoffes ist.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen:



werden bestimmt durch die Grösse der Oberfläche der festen Komponenten, d.h. bei einer bestimmten Einwage durch die Grösse der Körner der festen Phase.

Man kann die Reaktionen in 2 Teilstufen sehen.

1. "Ablösen" einer Schicht von der Körnung
2. Reaktion des abgelösten Teiles mit dem Agens (F_2 , H_3PO_4).

Bei dem ersten Prozess, der die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, tritt keine Fraktionierung auf, vorausgesetzt, dass die Isotopenverteilung in der festen Phase homogen ist.

Bei dem 2. Prozess tritt ein kinetischer Isotopieeffekt ein, d.h. die Moleküle der Stoffe, die aus dem leichteren Isotop aufgebaut sind, reagieren schneller. Im Endprodukt wird zunächst das leichtere Isotop angereichert.

Bei den beiden oben genannten Umsetzungen läuft aber der 2. Prozess wesentlich schneller ab als der erste; es ist daher

$\alpha(t) = 0$ für die Fluorreaktion

bzw. $\alpha(t) = \text{const}$ für die Phosphorsäuremethode, wenn man nur die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des CO_2 betrachtet. Betrachtet man die Sauerstoffisotopenzusammensetzung von $CO_2 + H_2O$, ist natürlich

$\alpha(t) = 0$.

Liegt das Ausgangsprodukt jedoch gasförmig vor wie bei der Umsetzung $O_2 + C \rightarrow CO_2$, dann muss auf jeden Fall ein vollständiger Reaktionsablauf statt-

finden. Zu Anfang reichert sich das ^{16}O im CO_2 an (36). Nimmt man einmal den Extremfall an, dass zu Anfang nur ^{16}O zu CO_2 umgesetzt wird und erst zum Schluss das ^{18}O , dann müsste die Reaktion so weit ablaufen, dass nur noch $2 \cdot 10^{-5}\%$ des O_2 nicht umgesetzt wären. Erst dann könnte man sicher sein, dass die Fraktionierungseffekte innerhalb der Messgenauigkeit des Instrumentes liegen. In der Gaspipette der Toepler-Pumpe kann der Reaktionsablauf höchstens bis zu einem 99.8%-igen Umsatz verfolgt werden. Es wurde bei dieser Reaktion die Isotopenzusammensetzung des entstandenen CO_2 in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und festgestellt, dass nach 15 Minuten die Isotopenzusammensetzung des CO_2 konstant blieb. Zur Sicherheit wurde die Umsetzung

$$\text{O}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2$$

erst nach einer Stunde abgebrochen.

2. Methoden des Gaseinlasses in die Ionenquelle des Massenspektrometers

Die zu messende Probe wird über eine Drosseldüse aus dem Vorratsbehälter in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingegeben. Der optimale Druck in der Ionenquelle liegt bei $10^{-4} - 10^{-5}$ Torr.

Ist der Durchmesser der Drosseldüse klein im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge der Moleküle im Vorratsbehälter, so spricht man von einer molekularen

Strömung. Ist der Druck hinter der Düse klein gegen den Druck im Vorratsbehälter, so werden alle Moleküle, die auf die Düsenöffnung treffen, in die Ionenquelle gelangen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Moleküle der Masse m in die Ionenquelle gelangen, ist

- 1) proportional ihrem Partialdruck p_m ,
- 2) proportional ihrer mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}_m$.

Bei einer bestimmten Temperatur T des Gases im Vorratsbehälter ist die durch die Düse strömende Gasmenge der Masse m :

$$Q_m \sim p_m \cdot \bar{v}_m \quad ; \quad \bar{v}_m \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$$

$$Q_m \sim p_m \cdot \frac{1}{\sqrt{m}}$$

Befindet sich in dem Vorratsbehälter ein Isotopengemisch eines Gases mit den Massen m_1 und m_2 mit den Partialdrücken p_1 und p_2 , so verhalten sich die Durchflussmengen durch die Düsen Q_1 und Q_2 :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (1)$$

Für das Abpumpen aus der Ionenquelle gelten auch die Gesetzmässigkeiten der molekularen Strömung; es ist daher $\frac{p_1}{p_2}$ in der Ionenquelle gleich $\frac{p_1}{p_2}$ im Vorratsbehälter. Allerdings strömt aus den Vorratsbehältern nach (1) bevorzugt das Gas der leichteren Masse aus. Im Laufe der Messung wird daher der Partialdruck des Gases mit der grösseren Masse ebenfalls in der Ionenquelle höher werden.

Bei Isotopenverhältnismessungen gegen einen Standard bedient man sich daher meistens einer Drosselanordnung, für die die Gesetze der viskosen Strömung gültig sind. Der Gasdruck im Vorratsbehälter ist höher und die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist klein gegen die Abmessungen der Düse. Die Gasmischung bewegt sich als Ganzes durch die Düse. Durch die häufigen Stöße, also durch eine starke Wechselwirkung der Moleküle untereinander, werden die Moleküle des schwereren Isotops von denen des leichteren "mitgezogen".

Für die Durchflussmenge durch die Düsenöffnung gilt das Poiseuille'sche Gesetz:

$$Q \approx 0.196 \cdot \frac{r^4}{\eta l} (p_1^2 - p_2^2)$$

r ist der Durchmesser der Düse

l die Länge der Düse

η die Viskositätskonstante des Gases

p_1 und p_2 der Druck an den Rohrenden der Düse.

Das Isotopenverhältnis bleibt im Vorratsbehälter während der Messung konstant. Allerdings ist die Isotopenzusammensetzung in der Ionenquelle wegen der molekularen Strömung beim Abpumpen aus der Quelle

$$\left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{\text{Vorratsbehälter}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{\text{Ionenquelle.}}$$

Bei Isotopenverhältnismessungen gegen einen Standard

gilt:

$$J = \frac{\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{Pr} - \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{St}}{\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{St}}$$

$$J = \frac{\left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{Pr} - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{St}}{\left(\frac{p_1}{p_2} \right)_{Pr}}$$

Es wird also das wahre Isotopenverhältnis des Gases gemessen.

Diese Arbeit wurde vom Februar 1963 bis März 1964 im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Kiel und vom April 1964 bis Mai 1966 im Mineralogischen Institut der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Hellner durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. HELLNER, möchte ich für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für die Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung danken.

Mein Dank gilt ferner dem BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG für die grosszügige Überlassung der Apparaturen, ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Barth, Grewe, Hahn, Hellner, Juza, Kleinfeller, Kröbel, Kuhn, Leonhardt, Lochte-Holtgreven, Lohse, Martin, Mondon, Nöth, Schmidt, Starke, Weise.

Lebenslauf

Am 9. April 1936 wurde ich, Hans Johann Nikolaus Friedrichsen, als erster Sohn des Landwirtes Hermann Friedrichsen und seiner Ehefrau Martha, geb. Möller, in Itzehoe, Kreis Steinburg, geboren.

Vom Herbst 1942 bis Frühjahr 1947 besuchte ich die Grundschule in Eddelak/Holstein. Im März 1956 bestand ich die Reifeprüfung am Gymnasium für Jungen und Mädchen in Marne. Im Sommersemester 1956 begann ich das Studium der Chemie an der Universität in Kiel.

Am 21. Mai 1963 bestand ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung mit dem Gesamturteil "gut". Eine gekürzte Fassung der Diplomarbeit wurde in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie veröffentlicht.

Seit November 1962 bin ich bei Herrn Professor Dr. E. Hellner als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig.

